

(1)プロジェクトの背景・目的

本課題では、二つの電荷分離方式を取り入れた新しい可視光応答ハイブリッド光触媒セルを開発することにより、太陽光ならびに室内光照射下で多量の有害有機物を短時間で水と二酸化炭素に分解・低減させる。ハイブリッド光触媒セルを太陽電池パネルのように並べた装置を開発することに主力を置き、空気および水中に含まれる有害有機物を分解する。本課題の最終目標は温室効果ガスである二酸化炭素の削減であり、パネルに組み込まれた酸化チタン系色素増感太陽電池の電力を用いて、汚染空気や汚水を循環させ、完全にクリーンな太陽エネルギーのみで動作するシステムの構築を考えており、環境修復に大きく貢献できる。

(2)研究成果

本研究で扱う  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は光触媒の分野ではあまり研究されていない上、その物性と光触媒活性との関係に関しては未知の部分が多い。その光学的バンドギャップ( $E_g$ )は 2.2 eV の可視光領域にあり、 $\text{WO}_3$  の 2.5 eV よりもやや小さいが、伝導帯の下端が酸素の還元電位よりも小さいことは  $\text{WO}_3$  と同じであり、Pt 超微粒子の担持により、新しい高活性可視光応答光触媒に成りうる材料である。さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の主材料である Fe は W よりも地球上に多くあり、実用化に対し、低価格で供給できる点で優れている。我々は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜を反応性スパッタ法で形成し、その表面に短時間スパッタ法で Pt 極薄層を担持させた Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜を形成し、それらの形成条件と光触媒活性の関係を詳細に調べ、可視光応答に関する Pt 極薄層と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の役割を明らかにし、高活性の発現メカニズムを解明することを目的とした。

対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、Ar と  $\text{O}_2$  の高純度混合ガス雰囲気中で Fe ターゲットを反応スパッタすることで、厚さ  $\sim 1 \mu\text{m}$  の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜を作製し、その結晶構造、光学的特性、表面モフォロジーが膜形成時のスパッタガス圧にどのように依存するのか、またその表面に Pt 極薄層を担持した時の可視光応答について研究した。

スパッタガスは  $\text{Ar}:\text{O}_2=6:4$  の混合ガス、ターゲットは  $68\text{mm} \times 48\text{mm} \times 3\text{mm}$  の長方形 Fe ターゲット、基板はスライドガラスを、それぞれ用い、試料は直流電力=500W、スパッタガス圧  $P_s=0.1 \text{ Pa}$ 、 $1 \text{ Pa}$  および  $3 \text{ Pa}$  の条件で作製した。

X 線回折パターンから、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形成膜の結晶構造は菱面体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $\alpha$ -相を示した。スパッタガス圧が低くなるにつれ、回折ピークが大きくなり、結晶子サイズも大きくなり、結晶化度が向上することが分かる。膜の色調は赤茶色であり、可視光領域に吸収端があることを示唆している。

上記薄膜の可視光の透過スペクトルを調べると、その吸収端は可視光領域の 550 nm 付近にあり、膜の色調と一致している。光透過スペクトルから  $h\nu - (\alpha h\nu)^2$  および  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  特性を計算し、それらの傾きから直接遷移バンドギャップおよび間接遷移バンドギャップの値を評価した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の直接遷移および間接遷移バンドギャップの値は、それぞれ 2.13–2.19 eV および 1.9–1.97 eV の範囲にあり、ガス圧が低くなるにつれ、バンドギャップは僅かながら小さくなることが確認された。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜のバンドギャップは 1.9–2.2 eV の範囲であるという報告が多く、本研究での Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成膜でも、ほぼ同じ値を示した。

形成膜の表面モフォロジーを FE-SEM 像で観察した。形成時のスパッタガス圧が高くなるにつれ、グレインサイズは大きくなること分かった。逆に、スパッタガス圧が低い 0.1 Pa では、明確なグレインの境界が観測されなく、そのサイズは小さいため、表面はスムーズであり、平滑性のよい膜であることが分かった。これより表面モフォロジーはスパッタガスに大きく依存することが確認され、通常スパッタ膜で観察される結果と同じであった。

混合ガス比 Ar:O<sub>2</sub>=7:3 および Ar:O<sub>2</sub>=8:2 の条件で形成したときでも、膜の構造・特性はほぼ上述と同じ傾向を示した。

つぎに、本研究で作成された Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の光触媒効果を評価した。気体セル(1ℓ)の中に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と 5 μℓ のメタノールを入れて、完全に気化したことを確認してから可視光( $\lambda > 420$  nm)を照射しながらメタノールの分解実験を行い、20 分間隔でフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて気体セル中の残留ガスを同定し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の光触媒活性を評価した。分解の度合を波数 2360 cm<sup>-1</sup> 付近に現れる二酸化炭素の最大ピークの大きさから比較した。その結果、波長 420 nm 以上の可視光照射下で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜のみでは光触媒活性がないことが示された。

そこで、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スパッタ膜の表面に 20 秒以下の短時間スパッタ法で Pt 極薄層(～ 2 nm)を形成して、Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を作製し、その可視光応答特性を調べた。スパッタガス圧が 0.1 Pa および 1 Pa で形成された膜では、3 Pa の場合に比べてメタノールの分解速度が速く、分解を始めてから約 8 分後に分解速度は飽和している。Pt 担持により、可視光応答性が顕著に大きくなり、Pt/WO<sub>3</sub> の場合と同じ効果があることが明らかになった。これは Pt の助触媒効果が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面に現れる電子を有効に捕獲する結果、同じく表面に現れる正孔との再結合を防止でき、これらの電子、正孔が光活性をより顕著にしたものと考えている。しかしながら、同じメタノールの分解でも、太陽光照射下の TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub>/CdS 薄膜と可視光照射下の Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜では、分解過程でそれらの中間生成物が異なるため、分解メカニズムが異なる可能性がある。特に、ある時間が経過すると、CO<sub>2</sub> のピークが一定値になり、飽和する傾向を示し、メタノールの分解が停止する結果となった。当初、我々は、この現象を光触媒作用による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の劣化、変質であると考えていたが、時間をおいた同じ実験でも再現性良く同じ結果が得られたので、Pt 極薄層の還元作用が、ある程度時間が経過すると飽和して弱くなる傾向があるのではないかと考えている。また、Pt 極薄層は約 2 nm 厚のため、ここでは不連続膜であり、これが丁度、Pt 微粒子と同じ役目をしていると考えられる。また、Pt 層を厚くして連続膜にすると光活性がなくなることが分かっており、不連続 Pt 層のため、下地の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が表面に有効に露出しているために、光活性が著しく向上したものと考えている。

### (3)プロジェクト成果

可視光応答光触媒を用いれば、太陽光照射で、メタノールの分解が速くできる。

### (4)プロジェクト成果の応用・効果・構想

大量の有害有機物を短時間で効率よく分解できる光触媒二層膜の開発により、それらを太陽パネルのような形をした可視光光触媒担持システムの構築を考えている。

### (5)利用施設 A F M 20回、

### 発表論文

1. S. Biswas, M. F. Hossain, M. Shahjahan, K. Takahashi and T. Takahashi and A. Fujishima, Investigation of photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  bilayered thin films with various amounts of  $\text{WO}_3$  exposed surface, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.27, No.4, pp.880-884, 2009.
2. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan, Arpi Majumder, T. Takahashi, Fabrication of dye-sensitized solar cell with  $\text{TiO}_2$  photoelectrode, prepared by sol-gel technique with low annealing temperature, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.27, No.4, pp.1042-1046, 2009.
3. M. Shahjahan, K. R. Khan, M. F. Hossain, S. Biswas and T. Takahashi, Structural, optical and photocatalytic properties of  $\text{ZnO}:\text{Al}$  nano-wall structure deposited on glass substrate by spray pyrolysis, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.27, No.4, pp.885-888, 2009.
4. M.F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan and T. Takahashi, Study of sol-gel derived porous  $\text{ZnO}$  photoelectrode for the application of dye-sensitized solar cells, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.27, No.4, pp.1047-1051, 2009.
5. M.F. Hossain, T. Takahashi and S. Biswas, Nanorods and nanolipsticks structured  $\text{ZnO}$  photoelectrode for dye-sensitized solar cells, Electrochemistry Communications, Vol.11, pp.1756-1759, 2009.
6. M.F. Hossain, S. Biswas and T. Takahashi, Study of  $\text{CdS}$ -sensitized solar cells, prepared by ammonia-free chemical bath technique, Thin Solid Films, Vol.518, pp.1599-1602, 2009.
7. Z. H. Zhang, M.F. Hossain and T. Takahashi, Fabrication of shape-controlled  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application, Materials Letters, Vol.64, No.3, pp.435-438, 2010.
8. Z. H. Zhang, M. F. Hossain and T. Takahashi, Facing targets sputtering deposition of  $\text{ZnO}$  films with Pt ultra-thin layers for gas phase photocatalytic application, Journal of Hazardous Materials, in press.
9. Z.H. Zhang, M.F. Hossain, T. Miyazaki and T. Takahashi, Coating effect of platinum ultra-thin layer on iron oxide films for visible light photocatalyst, Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, accepted.
10. Z.H. Zhang, M.F. Hossain and T. Takahashi, Self-assembled hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, accepted.